

증기발생기 환원성분위기 정량화를 위한 ECP 감시기술 개발

Development of ECP Monitoring Technology as a Quantitative Measure of Reducing Environment in Steam Generator

제갈성, 송혜란, 이성호, 정한섭
한국전력공사 전력연구원
대전시 유성구 문지동 103-16

요 약

증기발생기 전열관의 2차측 부식을 억제하기 위하여 2차계통 수화학을 환원성분위기로 유지하여야 한다. 현장의 보충수 산소제거 절차와 고농도 hydrazine 운전이 환원성분위기 확보를 위한 유력한 방안이나, 환원성 분위기에 대한 정량적인 평가가 필요한 실정이다. 열역학 계산에 의하면 급수의 용존산소 농도는 매우 낮은 수준으로 유지된다. 그러나 hematite와 같은 산화상태가 높은 철산화물 유입에 의해 증기발생기 내에서 산화상태가 형성됨을 알 수 있었다. 급수의 환원성 분위기를 정량화시키는 방안으로는 슬러지의 % magnetite를 분석하는 것과 ECP 감시장치를 급수라인에 설치하여 금속전극의 ECP를 측정하는 두가지가 있다. 신뢰성있는 환원성분위기 정량화를 위해서는 이 두가지를 모두 수행하는 것이 바람직하다. 본 논문에서는 ECP 감시장치 및 감시기술 개발에 관하여 논의하였다.

Abstract

Water chemistry in secondary side of nuclear power plants (NPPs) needs to be maintained as reducing environment to decrease ODSCC of steam generator (SG) tube. The oxygen gas extraction operation in make-up water and the high hydrazine concentration operation in feedwater are widely performed to maintain reducing environment. Despite these operations, the quantitative evaluation of reducing environment is still needed. While thermo-hydraulic calculation shows very low level of dissolved oxygen (DO) concentration in feedwater, it is evaluated that oxidized state of SG can be made due to ingress of highly oxidized iron-oxide. The following two methods need for quantification for reducing environment in feedwater. One is to analyze 'percent magnetite' of sludge, and the other is to measure ECP of SG tube material by ECP monitoring system installed at feedwater line. The two methods need to be applied simultaneously, as much as possible, to reliably quantify the reducing environment. Development of ECP monitor and ECP monitoring technology was discussed in this paper.

1. 서론

증기발생기 전열관 2차측 부식은 PWR 원전의 중요한 현안이다. PWR 원전 가동 초창기의 2차계통 phosphate 수화학을 1970년대 중반 AVT (All Volatile Treatment)로 바꾼 이래 denting, pitting, wastage, IGA/SCC (Inter-Granular Attack / Stress Corrosion Cracking) 등 다양한 형태의 2차측 부식을 경험하였다. 이는 ammonia와 hydrazine을 사용하는 AVT 수화학 조건이 밀폐된

부위 (occluded zone)에서 완충 (buffering) 작용이 미흡하므로 염기성 또는 산성 분위기가 쉽게 형성되기 때문인 것으로 이해할 수 있다. 전열관 2차측 부식을 억제하는 것이 매우 시급한 현안으로 부각됨에 따라서 많은 연구 투자가 뒤따랐으며 2차측 부식을 억제하기 위해서 현장에서 적용하는 처방은 다음과 같이 요약할 수 있다.

- 2차 계통 수화학 개선
 - 불순물 저감 ; chloride, sodium, sulfate, 등 불순원소 저감
 - 환원성 분위기 확보 ; 산소 유입 억제, 고농도 산소 제거제 (hydrazine) 운전
 - 틈새환경 중성 pH 확보 ; 잠복방출시험 (HORT ; Hide Out Return Test), 물비조절운전 (MFC ; Molar Ratio Control)
 - 부식 억제재 주입 ; boric acid, titanium oxide와 같은 부식억제재 주입
- 복수기와 급수가열기 전열관 재질 교체 (Cu 합금에서 Ti 또는 스텐레스강)
- 슬러지 저감화
 - 슬러지 생성을 억제하기 위한 대체 아민 수처리
 - 슬러지 제거를 위한 랜싱과 세정

이상과 같은 처방에 의해서 denting과 pitting 같은 대부분의 2차측 부식에 대해서는 효과적인 제어가 가능하였다. 그러나 Alloy 600 MA (Mill Annealed) 전열관의 IGA/SCC는 비록 그 정도가 약화는 되었으나 아직도 확실하게 억제되지 않고 있다. 많은 발전소에서 IGA/SCC가, 전파속도는 느리나, 매우 심각한 양상으로 계속 성장하고 있는 실정이다. [1-3] 전열관의 2차측 IGA/SCC는 전열관과 전열관 지지판 사이의 틈새, 퇴적슬러지와 전열관 사이의 틈새, TTS (Top of Tube Sheet) 틈새, 등에서 주로 발생하고 있다. 현재 전 세계적으로 전열관 2차측 IGA/SCC가 증기발생기의 가장 심각한 손상 원인으로 인식되고 있으며 증기발생기 교체의 주된 원인이기도 하다.

전열관 2차측 IGA/SCC 손상에 영향을 미치는 인자는 SCC에 대한 일반적인 이론에 의해 다음 세 가지로 요약할 수 있다. [1-5]

- 재질의 민감도 (material susceptibility)

Alloy 600 MA 전열관의 PWSCC(Primary Water Stress Corrosion Cracking)에 대한 저항성은 결정립계 크롬산화물의 석출에 의해서 크게 향상될 수 있다. 그리고 Alloy 600 TT (Thermally Treated) 전열관이 Alloy 600 MA 전열관보다는 IGA/SCC에 대한 우수한 저항성을 나타낸다.
- 응력

IGA/SCC는 항복강도 보다 훨씬 낮은 응력상태에서도 발생이 가능하다.
- 환경 ; 화학 환경과 온도, 산화환원전위

pH가 5이하 또는 9.5 이상인 산성 및 염기성 분위기에서 IGA/SCC 성장 속도가 크게 증가한다. (그림 1 참조) 그리고 대부분의 부식 반응과 같이 IGA/SCC도 온도가 증가할수록 생성과 성장 속도가 증가한다.

산화환원전위 (redox potential) 또는 전열관의 ECP (Electrochemical Corrosion Potential)는 IGA/SCC 발생에 매우 큰 영향을 미치는 변수이다. 염기성 또는 산성 pH 조건에서 산화환원전위 (redox potential)가 상승하면 IGA/SCC 전파속도가 큰 폭으로 증가한다. 그림 1은 균열성장속도와 pH 상관관계에 대한 데이터 경향을 보이고 있다. 환원성분위기에서 산화성물질이 유입될 경우 균열성장속도가 큰 폭으로 증가함을 나타낸다. 가성소다 (NaOH) 수용액에서 Alloy 600의 SCC에 미치는 ECP의 영향을 정량적으로 평가한 실험에 따르면 Alloy 600의 ECP가 수소 환원성 환경보다 100-200 mV 만큼 상승하면 균열성장속도가 대폭 증가한다. [5] 중성 pH에서 ECP의 영향에 대해서는 아직 충분한 DB가 없으나 pH 8-10의 중성 환경에서도 ECP가 상승하면 균열성장속도가 큰 폭으로 증가하는 시험 결과가 발표된 바가 있다. 따라서 2차측 IGA/SCC를 억제하기 위한 방편으로서 Alloy 600 전열관의 ECP (Electrochemical Corrosion Potential)를 환원성환경 수준으로 제어하는 것이 매우 중요하다. 환원성환경을 확보하기 위해서는 산소 또는 산화성물질의 증기발생기 유입을 엄격히 통제하여야 한다.

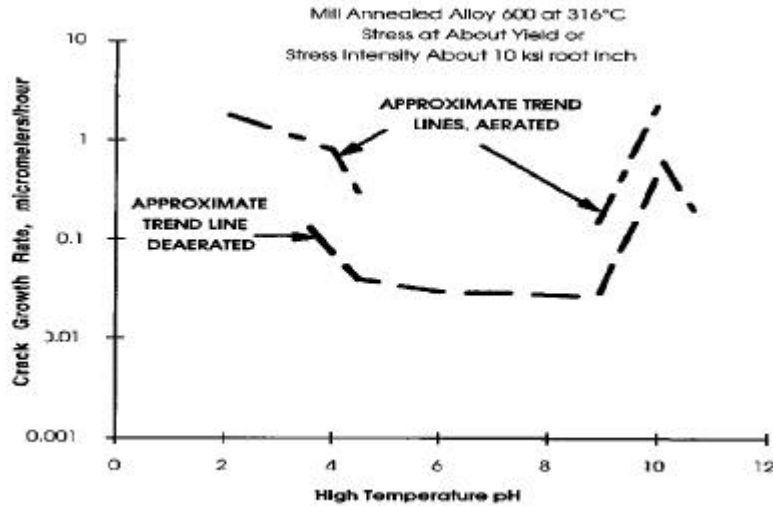


그림 1 균열성장속도와 pH의 상관관계 [4]

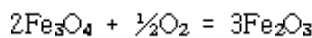
최근에는 발전소 기동 중에 유입되는 산소가 IGA/SCC의 주된 요인일 가능성에 대한 우려가 제기되고 있다. [4] 즉, 발전소 O/H 기간 중 2차 계통 라인이 공기 중에 노출되고 또 용존산소 농도가 높은 보충수가 대거 유입됨으로서 과도한 량의 산소 또는 높은 산화 상태의 철산화물이 증기발생기 내부로 유입될 수 있으며, 이것이 IGA/SCC를 유발하는 중요한 요인일 수 있음을 지적하는 것이다. 특히, 급수의 불순물 저감화, boric acid 주입, 몰비 조절 운전 (MRC ; Molar Ratio Control), 고농도 hydrazine 운전, 등 IGA/SCC를 억제하기 위한 제반 수화학 운영 기술을 모두 채택하여 운전하고 있는 발전소에서도 IGA/SCC가 효과적으로 제어되지 않고 있는 사례가 많은 바, 발전소 기동 중의 산소 유입이 그 중요한 원인일 가능성을 제안하는 것이다.

2. ECP 감시기술의 적용

가. 환원성 환경 확보 방안

(1) 산화물에 의한 산소 유입

급수는 magnetite (Fe_3O_4)를 주성분으로 하는 슬러지와 함께 증기발생기로 유입된다. 이때 급수의 용존산소는 hydrazine과 반응에 의해서 제거되거나 아니면 다음과 같은 반응에 의해서 철산화물의 산화상태를 높이는 반응에 소진된다.



Himmelblau [7] 는 산소, 수소, 질소등의 Henry 상수를 구할 수 있는 용해도 관계식과 상관 관계 상수값을 얻기 위한 실험을 수행하여 다음의 결과를 얻었다.

$$A(\log H')^2 + B(1/T')^2 + C(\log H')(1/T') + D(\log H') + E(1/T') - 1 = 0$$

Gas	A	B	C	D	E
O ₂	-0.0005943	-0.1470	-0.05120	-0.1076	0.8447

위 상수값을 대입하여 230°C(503K)에서의 Henry 상수를 구하면 29438.65 atm/mol fraction이며, Henry 법칙에 의하여 평형 용존산소의 농도를 구하면 2.19×10^{-5} ppb이다. 이 결과로, 급수의 산소 농도가 ppb수준으로 유지된다고 해도 hematite 생성에 모두 소모된다고 볼 수 있다. 즉, 급수의 용존산소 농도는 매우 낮은 수준으로 유지되고 급수로 용존산소가 유입되더라도 hydrazine에 의해서 제거되거나 철산화물의 반응에 의해서 모두 소모된다. 따라서 증기발생기 내부 전열관의 ECP 상승은 급수를 통한 용존산소의 유입이 아니라 Fe_2O_3 와 같은 산화물의 유입에 의해서 형성되는 것이다.

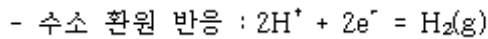
(2) 철산화물에 의한 ECP 상승 효과 분석

증기발생기 급수와 같은 환원성 환경에서 안정한 철산화물은 magnetite 상이나 산소가 유입됨으로 인해서 hematite (α -Fe₂O₃), goethite (α -FeOOH), lepidocrocite (γ -FeOOH) 등 산화상태가 높은 철산화물 상이 증기발생기로 유입된다.[8] 이들 산화물은 증기발생기 내부에서 다시 magnetite로 환원되면서 국부적으로 전열관의 ECP를 상승시킴으로서 전열관의 IGA/SCC 손상을 유발할 수 있다. 급수 또는 증기발생기 내부에 hematite가 존재할 때 이것이 magnetite로 환원되면서 산화환원전위를 얼마만큼 상승시킬 수 있는가를 평가하기 위하여 다음 네 경우에 대한 계산을 수행하였다.

계통부위	Condensate	LP Heater 후단	HP Heater 후단	Blowdown
온도(°C)	25	150	250	280
pH _T	9.4	7.0	6.2	5.8

① Condensate : 25°C, pH 9.4

용존산소농도가 극히 적은 편이므로 수소 환원반응을 기준으로 산화환원전위를 비교하였다.

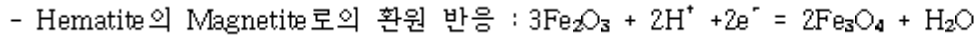


이때의 산화환원전위 값은 Nernst equation을 이용하여 구할 수 있다.

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[H_2]}{[H^+]^2} = E_0 + \frac{2RT}{nF} + 2.3 \log [H^+]$$

여기서 $E_0=0V$, $R=8.314J/mol \cdot ^\circ K$, $n=2$, $F=96,485C$, $T=25^\circ C=297^\circ K$ 이므로

$$E = -0.059 \text{ pH}$$



25°C에서의 반응의 free energy $\Delta G^\circ = -40.72kJ/mol$ 이고, $E_0 = -\Delta G^\circ/nF = 0.211V$

그러므로 같은 방법으로, $E = E_0 - 0.059 \text{ pH} = -0.059 \text{ pH} + 0.211 (V)$

이 결과로, pH 9.4에서의 수소환원반응의 전위는 -0.5546V이고, hematite의 magnetite로의 환원전위는 -0.3436V이다.

② LP Heater 후단 : 150°C, pH 7.0

- 수소 환원 반응 : 위와 같은 방법으로, Nernst equation을 이용하여 산화환원전위를 구하면

$$E = -0.0838 \text{ pH}$$

- Hematite 환원반응 전위 : 150°C에서의 free energy $\Delta G_{150^\circ C} = -37.84kJ/mol$, $E_{q150^\circ C} = 0.196V$

$$E = -0.0838 \text{ pH} + 0.196 (V)$$

이 결과로, pH 7.0에서의 수소환원반응의 전위는 -0.5866V이고, hematite의 magnetite로의 환원전위는 -0.3906V이다.

③ HP Heater 후단 : 230°C, pH 6.2

- 수소 환원 반응 : 같은 방법을 이용하면, $E = -0.0997 \text{ pH}$

- Hematite 환원반응 전위 : 230°C에서의 free energy $\Delta G_{230^\circ C} = -36.87kJ/mol$, $E_{q230^\circ C} = 0.191V$

$$E = -0.0997 \text{ pH} + 0.191 (V)$$

이 결과로, pH 6.2에서의 수소환원반응의 전위는 -0.6181V이고, hematite의 magnetite로의 환원전위는 -0.4271V이다.

④ Blowdown : 280°C, pH 5.8

- 수소 환원 반응 : 같은 방법을 이용하여, $E = -0.1096 \text{ pH}$

- Hematite 환원반응 전위 : 280°C에서의 free energy $\Delta G_{280^\circ C} = -36.54kJ/mol$, $E_{q280^\circ C} = 0.189V$

$$E = -0.1096 \text{ pH} + 0.189 (V)$$

이 결과로, pH 5.8에서의 수소환원반응의 전위는 -0.6357V이고, hematite의 magnetite로의 환원전위는 -0.4467V이다.

이상의 결과로, hematite에 의해서 산화환원전위가 190-200mV 까지 상승할 수 있음을 확인하였다.

(3) 슬러지 산화상태 분석

따라서 급수를 통해서 유입되는 슬러지의 철산화물 중에서 magnetite의 비율이 얼마나 되는가를 나타내는 % magnetite가 급수를 통한 산화물의 유입을 감시하는 중요한 지수 값이다. % magnetite가 100%이면 완벽한 환원성 환경이 유지되는 것으로 볼 수 있다. 실제 현장의 급수배관에서는 고농도의 hydrazine 수화학 조건을 유지시키더라도 100% magnetite 상태에는 도달하지 않는 것으로 알려져 있다. 취출수 배관에서 채취한 철산화물 시료에 대한 분석 결과는 급수의 경우 보다는 % magnetite 수치가 높다. 이는 높은 산화상태의 철산화물이 증기발생기 내부에서 환원되기 때문이다.

(4) 고농도 hydrazine 운전

급수를 통한 산화물의 유입을 억제하기 위한 방편으로서 산화성물질의 환원을 위하여 고농도의 hydrazine을 주입하는 것이 유력한 처방이다. 고농도 hydrazine 운전에 대한 각국의 방침과 지침은 다음과 같다. [9]

- EPRI 2차계통 수화학 지침서 revision 3에서는 급수의 hydrazine 농도를 100ppb 이상 유지할 것을 권고하고 있다.
- 최근 개정된 EPRI 2차 계통 수화학 지침서 revision 4에서는 취출수 채취 시료에서 % magnetite가 90% 이상 유지될 수 있을 만큼 충분한 고농도의 hydrazine을 주입할 것을 권고하고 있다.
- 프랑스의 EdF에서는 2차 계통 라인에 구리 합금이 없을 경우 hydrazine 농도를 100ppb 이상 유지할 것을 권고하고 있다.
- 일본에서는 Alloy 600 전열관의 ECP 상승이 IGA/SCC의 주요한 원인으로 파악하여 취출수 라인에서 100% magnetite 조건을 유지시키기 위하여 hydrazine 농도를 600ppb까지 높여서 운전하고 있다.

나. ECP 감시기술

전열관의 IGA/SCC 손상에 가장 큰 영향을 미치는 변수 중의 하나가 바로 전열관의 ECP 임에도 불구하고 아직 전열관의 ECP에 대한 정확한 감시가 이루어지고 있지 않다. 전열관의 ECP를 감시하는 가장 확실한 방법은 전열관 다발에 직접 ECP 측정 센서를 설치하여 전열관의 ECP를 측정하는 것이다. 그러나 이를 위해서는 증기발생기 hand hole을 개조하여 ECP 측정 센서를 설치하여야 하는 만큼 부담이 크다.

따라서 급수를 통한 산화성 슬러지의 유입을 감시하거나 또는 급수의 산화환원전위를 감시함으로써 전열관의 ECP를 간접적으로 평가하는 것이 현실적인 대안이다. 구체적으로 기술하면 다음 두 가지 방안이 있다.

- 급수 배관에 설치된 integrated sampler에서 채취한 슬러지 시료에 대한 % magnetite를 Mossbauer spectroscopy를 이용하여 분석함으로써 증기발생기에 유입되는 철산화물의 산화상태를 평가한다.
- 급수 배관에 ECP 감시 장치를 별도로 설치하여 Alloy 600, 탄소강, 백금, 등 여러 재료로 제작한 전극의 ECP를 감시함으로써 급수의 산화환원전위를 평가할 수 있다.

산화성 슬러지의 유입에 의해서 전열관의 ECP가 상승될 것으로 예측되는 만큼 % magnetite는 급수를 통한 산화성 물질의 유입을 평가하는 중요한 변수이다. 따라서 슬러지의 % magnetite를 평가함으로써 가동중인 증기발생기 전열관에 대한 환원성 환경 확보 정도를 파악할 수 있다.

그러나 integrated sampler를 이용한 슬러지 채취와 Mossbauer spectroscopy 분석은 실시간 감시가 아니라 시료채취 기간의 평균적인 산화성 환경 유입 상태를 의미한다. 따라서 복수기 전열관의 누설 또는 기타 사유로 인해서 2차 계통에 산소가 유입되는 경우 이를 즉각 감시할 수 있는 방안은 아니다. 그리고 고압급수가열기 후단에서 채취한 슬러지 시료의 % magnetite가 증기발생

기로 유입되는 급수의 산화환원 환경을 반영하는 것으로 볼 수는 없다. 왜냐하면 산화성 철산화물의 환원에는 반응시간이 소요되므로 고압급수가열기 후단에 도착하기 전에 형성된 산화성 슬러지가 미처 급수의 산화환원 환경과 열역학적인 평형 상태에 이르지 못하고 증기발생기로 유입될 수 있기 때문이다. 슬러지의 생성과 환원 반응에 대한 속도론적인 이해는 아직 확실히 규명되지 못하고 있다.

W. Beyer 등 [10] 과 B. Stellwag 등 [11] 은 실제 증기발생기 내부의 TTS 상부 퇴적 슬러지 파일 인근에 ECP 감시 센서를 설치하여 전열관의 ECP를 측정하고 산소와 hydrazine 농도의 변화에 따른 ECP 변화를 측정하였다. 그 결과 급수관에서 측정된 ECP와 증기발생기 내부의 ECP가 유사한 값을 보이고 산소와 hydrazine 농도 변화에 따른 ECP 변화 거동도 서로 일치함을 확인하였다. 즉 급수 라인에 ECP 감시 장치를 부착하여 ECP를 감시함으로써 증기발생기 내부의 전열관 ECP를 간접적으로 감시할 수 있음을 입증한 셈이다.

급수 라인에서 ECP를 감시함으로써 얻을 수 있는 기대 이익은 다음과 같이 요약할 수 있다.

- 증기발생기로 유입하는 급수의 산화환원 상태를 실시간 감시할 수 있다.
- 원전 고유의 특성을 감안한 현행 수화학의 산화환원 상태의 정량적인 진단이 가능하다.
- 급수라인에서의 Alloy 600 전극의 ECP를 감시함으로써 전열관의 ECP를 간접적으로나마 평가할 수 있다.
- 가동 초기 급수의 산화환원전위를 감시함으로써 가동시의 산소 유입에 의한 잔류 영향을 평가할 수 있다.
- 2차 계통 수처리에 아민을 대체하는 경우, 또는 hydrazine 대신 carbo-hydrazide 같은 대체 환원제를 사용하는 경우, 등에 산화환원전위가 어떻게 변화하는가를 진단할 수 있다.

이상에 나열한 기대 이익을 실현하고자 St. Lucie, Ringhal-3&4, Oconee-2, Commanch Peak-2, Pickering A-4, Bruce B-7, Biblis A, 등 원전에서 ECP 감시 시험을 수행한 바가 있다. 그러나 ECP 감시기술의 기대 이익을 모두 구체화시키기에는 개별 전극의 ECP에 영향을 미치는 제반 변수들에 대한 이해가 아직 매우 부족한 실정이다. 즉, 정량적인 ECP 값을 측정하였을 때 이를 어떻게 해석할 것인가가 아직 불명확하다. 정상운전 조건에서 급수는 대체적으로 환원성 환경을 유지하고 있을 것으로 예상되는 바, 발전소 별로 정량적인 ECP 값이 차이가 나면 이것이 무엇을 의미하는가를 전열관의 부식환경과 직접 연관시키기가 쉽지 않다. 그리고 개별 전극의 ECP 값은 표면의 산화피막의 특성과 밀접한 관련이 있다. ECP 감시 시험 중에 전극 표면에 미세한 산화피막이 형성됨으로서 급수의 환경변화에 따라 비가역적인 ECP 변화 거동을 보일 가능성이 있다.

따라서 ECP 감시 기술은 현장 급수라인의 산화환원전위를 진단할 수 있는 매우 유력한 방안임에도 불구하고 그 잠재적인 실용성에 비해서 현재 활용범위가 제한되고 있는 상태이다. 현재로서는 급수라인을 통한 산화성 환경의 증기발생기 유입을 감시하는 것이 가장 일차적인 현안으로서 슬러지의 % magnetite와 ECP 감시를 동시에 수행하는 것이 바람직하다.

다. ECP 감시 시험 사례 분석

K. Pein 등 [9]은 급수계통에서 hydrazine에 의한 산화성 철산화물의 환원 거동을 평가하기 위하여 급수계통을 모사하는 loop 시험을 수행하였다. 시험 loop는 20, 185, 235℃ 세 개의 autoclave를 설치함으로써 각각 상온의 복수 계통수와 저압 급수가열기 후단, 그리고 고압 급수가열기 후단을 모사하였다. Loop를 통한 물의 유속을 조절함으로써 실제 발전소에서 각 단계별 급수의 거주 시간 (resident time), 즉 철산화물의 환원에 소요되는 시간을 모사하였다. Ammonia iron (II) sulfate로서 철 이온을 주입하고 hydrazine 농도를 0~1,000 ppb 범위에서, 저온부의 용존산소 농도를 5 또는 10 ppb로 변화시키면서 각 단계별로 철산화물 시료를 채취하여 % magnetite를 분석함으로써 hydrazine에 의한 산화성 철산화물의 환원 거동을 평가하였다. 뿐만 아니라 각 단계별로 전기화학 기준 전극을 설치하여 Pt 전극의 ECP를 측정하였다. 주요 결론은 다음과 같다.

Hydrazine 농도를 높임으로서 철산화물의 % magnetite를 증가시킬 수 있었다. 그러나 hydrazine 농도를 1,000 ppb까지 증가시키더라도 100% magnetite 상태에 도달하지는 않았다. 그

리고 Pt 전극의 ECP 값과 % magnetite 사이에는 뚜렷한 상관관계가 존재하였다.

St Lucie 2호기 원전에서는 220℃ 고압 급수가열기 라인에 1/2 inch 스텐레스강 튜브로 ECP 감시 장치를 연결 설치하여 4개월간 Alloy 600 전극의 ECP 감시 시험을 수행하였다. [12] 증기발생기 내부 전열관의 ECP와 고압 급수가열기 후단에서 Alloy 600 전극의 ECP 값이 유사할 것이라는 기존의 시험 결과 [10,11]를 근거로 어느 정도 hydrazine 농도를 유지하면 전열관의 ECP를 충분히 낮은 값으로 유지할 수 있을 것인가를 확인하는 것이 주된 시험 목적이었다. 시험 결과 그림 2에서 보이는 바와 같이 복수의 용존산소 농도 대비 급수의 hydrazine 농도 비와 Alloy 600 전극의 ECP 사이에 뚜렷한 상관관계가 존재함을 확인할 수 있었다. 이를 근거로 Alloy 600 전열관의 ECP를 충분히 낮은 값으로 유지하기 위해서는 급수의 hydrazine 농도를 최소한 복수 용존산소 농도의 6배 이상은 유지하여야 함을 제안하였다. (그림 2 참조) 그리고 St. Lucie 2호기 시험 결과와 Ringhal 3호기의 유사한 시험 결과를 서로 비교할 때, St. Lucie 2호기에서의 시험 결과가 용존산소 농도와 hydrazine 농도의 변화에 따라서 ECP 값이 매우 큰 폭으로 민감하게 변화하였음을 지적하면서 ECP 감시시험 결과가 원전 고유의 특성에 크게 의존할 수 있음을 제안하였다.

ME, Brett 등 [8]은 Ontario Hydro Nuclear의 Bruce-B 7호기와 Pickering-A 4호기에서 ECP 감시 시험을 수행하였다. 두 호기 모두 deaerator를 가동한다. Bruce B는 전열관 재료가 Alloy 600 이고 2차 계통 배관은 모두 철 계열 합금이다. (all ferrous train) 반면, Pickering A는 전열관이 Monel 400이고 복수기와 급수가열기 전열관 재료로 admiralty brass를 사용한다. 시험목적은 정상가동 또는 발전소 기동과 같은 비정상가동 상태에서 현행 수화학 운전 상태에 대한 ECP 값과 슬러지의 산화상태를 진단하고 기초 자료를 확보하고자 함이었다.

정상가동 상태에서 급수의 hydrazine 농도와 복수의 용존산소 농도를 변화시키면서 Pt와 전열관 재료 (Alloy 600과 Monel 400), 탄소강 전극에 대한 ECP 감시 시험을 수행하였다. Hydrazine 농도에 관계없이 150 ppb 까지 고농도의 hydrazine 운전을 하는 경우에도 급수의 용존 산소 농도가 수 ppb에서 25 ppb까지 증가하면 Pt 전극의 ECP 값이 수십 mV 증가함을 확인하였다. 그런데 Bruce-B 7호기에서는 Pt 전극의 ECP 값이 여러 시간에 걸쳐서 서서히 증가하는 반면 Pickering에서는 훨씬 빠른 반응을 나타내었다. 즉, 원전의 고유 특성에 따라서 ECP 변화 특성이 서로 다를 수 있었다. ECP 감시 장치에서 채취한 급수의 용존산소 농도는 복수의 용존산소 농도에 관계없이 늘 매우 낮은 0.5~1 ppb 수준으로 측정되었다.

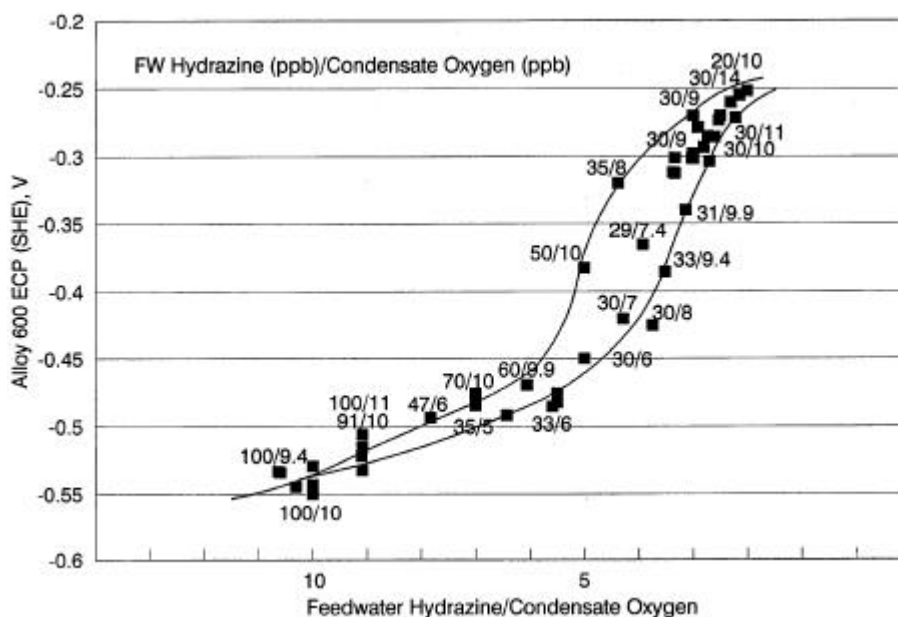


그림 2 산소농도 대비 hydrazine 농도 비의 변화에 따른 ECP 변화 [12]

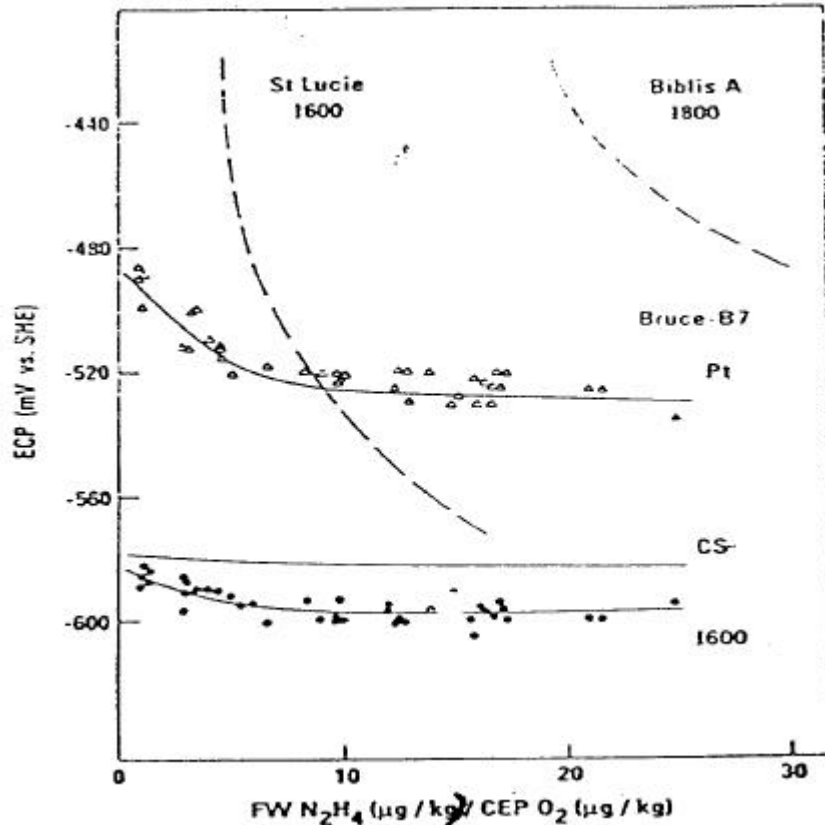


그림 3 산소농도 대비 hydrazine 농도 비의 변화에 따른 ECP 변화 [8]

St Lucie 경우와 같이 복수의 산소농도 대비 급수의 hydrazine 농도 비와 전극의 ECP 값 사이에 뚜렷한 상관관계가 관찰되었음을 그림 3에 나타내었다. 그러나 구체적인 거동은 St. Lucie, Biblis A 원전과는 매우 다름을 확인할 수 있다. Bruce B에서는 다른 두 발전소에 비해서 산소농도 대비 hydrazine 농도 비의 변화에 따른 ECP 값 변동폭이 작고 또 5 이상에서는 일정한 값을 보이고 있다. 이와 같이 발전소별로 서로 다른 특성이 관찰되는 이유에 대해서는 Bruce B 발전소에서 deaerator를 가동하고 있는 것이 어떤 역할을 하지 않았을까 하는 가능성을 제안하였다.

Once through 형 증기발생기인 Ocone 2호기에서도 앞서 언급한 바와 유사한 ECP 감시시험을 수행하였다. [13] 급수관에서 두 개의 증기발생기로 유입하는 분기점 직전에 감시장치를 설치하여 Pt, Alloy 600, 탄소강과 316 스텐레스강 전극에 대한 ECP를 측정하였다. 복수의 용존산소농도는 매우 낮은 0.1 ppb로 유지되었고 급수의 용존산소도 0.1 ppb 이하로 측정되었다. 정상적인 hydrazine 농도가 40 ppb인 바, hydrazine 농도를 250 ppb 까지 상승시키면서 그 영향을 관찰하였다. 그리고 환원제로서 hydrazine 대신 carbohydrazide을 사용하면서 ECP 측정시험을 수행하였다. ECP 감시 시험과 함께 Mossbauer spectroscopy를 이용하여 슬러지의 % magnetite를 분석하였다. 주된 시험 결론은 다음과 같다.

현행 정상 hydrazine 농도인 40 ppb 상태에서도 ECP값은 수소환원 환경에 가까운 만큼 충분한 환원성 환경을 확보하고 있다. Hydrazine 농도를 250 ppb까지 높여도 ECP 값에는 큰 변화가 없었다. Hydrazine 대신 carbohydrazide를 주입하는 경우에 급수 슬러지의 % magnetite 값이 94%에서 75%까지 하락함으로써 보다 산화성 환경이 형성됨을 나타내었으나 ECP 측정값은 큰 차이가 없었다. 발전소 재기동시 산화성 철산화물이 다량 유입되는데 이들 높은 산화 상태의 철산화물이 정상가동 상태 수준으로 회복되는데는 약 6주일이 소요되었다.

3. ECP 감시 기술 개발

가. 기술 개발의 필요성

ECP는 가장 중요한 전열관의 2차측 부식 환경중의 하나이므로 증기발생기의 증장기 건전성을 확보하기 위한 전략으로서 가동 중인 증기발생기에 대한 전열관의 ECP 감시 기술의 개발과 현장 적용은 매우 중요한 의미가 있다. 국내에서 다양한 모델의 증기발생기가 가동 중이므로 현 운전상태에 대한 산화환원 환경에 대한 진단이 필요하다. 그리고 발전소 재기동시 산소와 산화상태가 높은 철산화물이 다량으로 유입될 것으로 판단되는 바, 이 때의 산소 유입 정도와 이것이 정상가동 중에 전열관의 ECP에 미치는 영향에 대한 분석도 필요하다. 현재 국내에서는 전열관의 ECP에 대한 정밀한 진단없이 복수에서의 용존산소 억제와 고농도 hydrazine 운전을 실행하고 있다. 앞서 언급한 바가 있듯이 급수를 통한 산화성 슬러지 유입과 ECP 값 측정치는 원전 고유의 특성에 따라서 크게 영향을 받음을 알 수 있었다. 따라서 서로 다른 발전소에서 전열관의 산화환원 환경에 대한 진단을 수행하는 것이 필요하다.

단기적으로는 전열관의 환원성 환경을 확보하기 위하여 산화성 슬러지 유입에 대한 감시가 가장 중요한 현안이다. 그러나 중장기적인 관점에서 과연 적절한 hydrazine 농도가 어느 정도인가에 대한 평가도 필요하다. 고농도의 hydrazine 운전을 지속하는 경우 환원성 환경을 확보하는 면에서는 분명히 도움이 된다. 그러나 과도하게 높은 hydrazine 농도를 지속적으로 유지하는 경우, 아직 확실한 결론을 제기할 만큼 연구결과가 확보되지는 않은 실정이라는 하지만, 다음과 같은 우려가 제기될 수 있기 때문이다.

- 고농도 hydrazine 운전은 탄소강의 FAC (Flow Accelerated Corrosion) 손상을 가속시킨다는 결과가 발표된 바가 있다. [14] 급수배관의 FAC 손상뿐만 아니라 증기발생기 내부의 탄소강 지지구조물에 대한 FAC 손상 가능성이 있다.
- 급수를 통해 sulfate ion 상태로 유입되는 S 성분이 환원될 가능성이 제안된 바 있다. Sulfide와 같은 환원상태의 S 성분은 전열관의 IGA/SCC를 유발할 수 있다. [1,4,15]
- 전열관에 PWSCC 손상이 발생하기 위해서는 매우 낮은 ECP 조건이 필요하다. 즉, PWSCC는 중성 pH와 매우 낮은 ECP 환경에서 발생한다. 산성 또는 염기성이 아닌 중성 환경에서 발생하는 전열관 2차측 IGA/SCC에 대한 반응 기구로서 PWSCC와 유사한 반응기구의 가능성이 제안된 바가 있다. 따라서 과도하게 높은 hydrazine 농도를 유지할 때, 전열관의 ECP가 수소환원성 환경보다 낮은 값으로 이동함으로써 전열관의 2차측 균열을 유발할 수 있는 가능성도 있다. [1,4,15]

따라서 급수를 통한 증기발생기로의 산화성 슬러지의 유입을 감시하는 것뿐만 아니라 가동 중인 전열관의 ECP를 정확히 정의할 수 있다면 전열관의 부식환경 규명에 큰 도움이 되며 매우 진보적인 중장기 증기발생기 보호 대책을 수립할 수 있을 것이다.

나. ECP 감시 loop 시험

전력연구원에서는 자체적으로 ECP 감시 시험 loop를 제작하여 시험실에서 ECP 측정 시험을 수행한 후 현장의 급수라인에 ECP 감시장치를 설치하여 현장의 운전 상태에 대한 진단을 수행하고자 한다. 동시에 현장의 슬러지에 대한 % magnetite를 Mossbauer spectroscopy를 이용하여 분석하고자 한다.

ECP 감시 시험 loop를 그림 4에 나타내었고, 기준전극과 시편전극, ECP 감시 셀등이 보여진다. Loop system은 크게 저압부, 고압부, 계측부, 제어부등으로 나눌 수 있다. 먼저, 저압부는 실험수가 생산되고 저장되는 200L 저장탱크를 포함하며, 순환 loop는 pH, 산소함유량, 전기전도도를 지속적으로 감시하는데 이용된다. 산소함유량과 전기전도도는 실험구역의 입구와 출구 모두에서 계측된다.

고압부는 유량이 최대 150ml/min 이상인 piston type pump로 가압하고, 압력은 약 200bar 정도의 범위내에서 조정된다. 고압열교환기, 예열기 그리고 냉각기는 작동온도를 상온에서 300℃까지

견딜 수 있도록 설계되었다. 기준전극과 금속 전극을 포함한 ECP 감시 cell이 포함되어 있다.

계측장치로는, DO meter로 스위스 Orbisphere Laboratories의 3600 series를 사용하며 측정 membrane은 2956A를 사용한다. pH meter로는 독일 WTW Ltd.의 pH540GLP를 사용하고, Conductivity Meter로는 WTW Ltd.의 LF-538을 사용한다. 측정위치는 ECP 측정 cell의 입·출구에 sensor port를 설치하여 측정한다. 계측부에서 측정된 자료는 PC에 수집되어 각각의 도표나 그래프로 나타낼 수 있다. 구간별 온도와 압력 또한 T/C나 sensor로 측정되어 PC에 기록되며 각종 지시계도 나타난다.

제어판은 전기적 설비와 모니터들을 제어캐비닛에 설치했으며, 시스템을 위한 모든 작동스위치와 표시등은 캐비닛의 문 안쪽에 위치한다. 온도밸브, 압력밸브, 유량밸브등이 요구되는 간격마다 계량되어 저장되고 모니터에 흐름도로 나타난다.

기준전극은 핀란드 Cormet社 제품으로, 외부에서 압력을 조절하는 방식(external pressure balanced)의 Ag/AgCl 전극이며, 내부 전해질로 KCl 용액이 들어있으며, 이것이 실험용액으로 들어오는 것을 방지하기 위하여 다공성의 세라믹 plug를 사용한다. 온도범위는 25-300℃까지 안정적으로 사용할 수 있다. 시편전극은 증기발생기 내부의 전열관 재질로서 Alloy 600, 배관 재질인 carbon steel을 사용하며, Pt전극은 급수의 산화환원 상태를 확인하기 위해 사용된다. 또한, 별도로 전극제작을 위한 위탁용역과제를 발주하여 자체적인 전극제작 기술도 확보할 계획이다. 시편전극에서 발생하는 ECP 값은 내부 impedance가 $10^{14}\Omega$ 까지 가능한 Electrometer(Keithley Instrument Inc. 제품, 6517A)를 사용하여 측정하고, 이 신호는 컴퓨터 프로그램을 이용하여 시료온도에서 표준수소전극(SHE)에 대한 전위값으로 변환된다. ECP 감시 셀은 SUS 316으로 만들어졌으며 부피는 500ml이고 autoclave와 같이 압력은 3,000psi, 온도는 300℃까지 유지된다. 감시 셀의 재질인 SUS 316도 또다른 시편전극으로 사용할 수 있다.

용존산소와 pH, hydrazine 농도 변화등의 변수에 대한 기준전극과 시편전극의 전압차를 측정하여 산화환원 상태를 확인한다. 각 변수들에 대한 ECP를 측정하여 시편전극별로 나타나는 추이를 통하여 부식정도를 감시할 수 있다.

Loop 시험을 수행하는 목적은 다음과 같다.

- 현장에 설치하기 전에 ECP 감시 전극과 감시 셀의 장기적인 안정성을 확인한다.
- 현장의 ECP 측정값을 해석하기 위한 기초 데이터를 생산한다. 현장에서 신뢰성 있는 ECP 감시를 수행하기 위해서는 아직도 ECP에 영향을 미치는 다음과 같은 인자들의 영향이 불확실하기 때문이다.
 - 용존 산소와 용존 수소 농도에 따른 ECP 변화를 측정한다. 특히 급수라인에서 탄소강 배관의 부식과 hydrazine의 분해 반응에 의해서 수소가 생성할 것으로 예상되는 바, 수소 농도가 ECP 값에 어느 정도 미칠 것인가에 대한 규명이 필요하다.
 - Hydrazine 농도에 따른 ECP 값의 변화를 규명한다. 특히 용존산소 농도가 매우 낮을 때 고농도 hydrazine 주입이 어느 정도 ECP 값을 낮출 것인가를 규명하고자 한다.
 - 유속에 따른 ECP 변화를 확인하고자 한다. 유속이 ECP 값에 큰 영향을 미칠 수 있음은 이미 보고된 바가 있다.
 - 전극 표면에 형성될 수 있는 미세한 표면 피막과 이 것이 ECP에 영향을 미칠 수 있는 가능성을 평가하고자 한다. 표면 피막이 비가역적으로 생성됨으로서 발전소 재기동시, 또는 가동 화학환경이 변할 때 재현성 있는 ECP 감시가 불가능 할 수도 있기 때문이다.

현재 이러한 목적 달성을 위해 loop 시험장치 운전을 수행중이다. ECP 감시기술의 현장 적용과 슬러지의 철산화물에 대한 % magnetite 파악을 위한 Mossbauer 분석에 대해서는 발전소 담당자와의 협의를 통하여 구체적인 방안을 작성하여 ECP 감시 및 궁극적으로 증기발생기 전열관의 산화환원상태를 정량적으로 감시할 것이다.

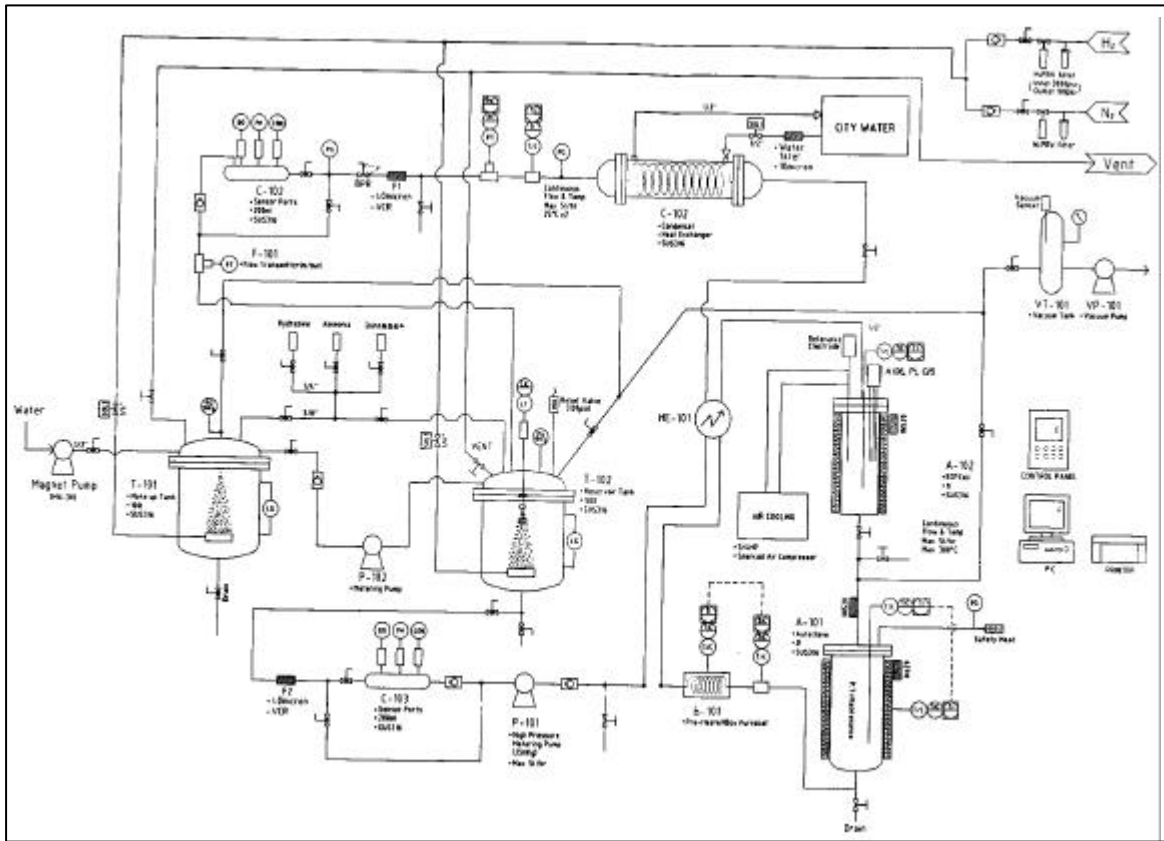


그림 4 ECP 감시 Loop 시험장치 개략도

4. 결론

증기발생기 내부를 환원성분위기로 유지하기 위한 방안으로 용존산소농도의 저감을 위한 방법이 제시되고 있고 이를 위해 고농도 hydrazine 운전이 권고되고 있다. 하지만 급수의 용존산소 농도를 매우 낮은 수준으로 유지되는 상태에서 용존산소가 급수로 유입되더라도 hydrazine에 의해 제거되거나 철산화물의 반응에 의해서 모두 소모되어 증기발생기 내부 전열관의 ECP 상승은 Fe_2O_3 와 같은 산화물의 유입에 의해서 형성되는 경향이 크다는 것을 알 수 있다. 또한 발전소 O/H 기간중 2차계통 라인이 공기중에 노출되고 용존산소농도가 높은 보충수가 대거 유입됨으로써 과도한 양의 산소 또는 높은 산화상태의 철산화물이 증기발생기 내부로 유입될 수도 있다.

증기발생기 내부의 환원성분위기를 정량적으로 감시하는 방법으로 다음의 두가지 방안을 제시한다. 급수배관에 ECP 감시장치를 설치하여 Alloy 600, 탄소강, 백금 등 금속전극의 ECP를 감시함으로써 급수의 산화환원전위를 평가하는 방법과, 급수배관에 설치된 integrated sampler에서 채취한 슬러지 시료에 대한 % magnetite를 분석함으로써 증기발생기에 유입되는 철산화물의 산화상태를 알 수 있고 이를 통해 전열관의 ECP를 간접적으로 평가하는 방법이다. 하지만 급수 슬러지의 % magnetite 분석은 슬러지 채취와 분석에 소요되는 시간 때문에 실시간 분석이 아니라 시료채취 기간동안의 평균적 산화성 물질 유입을 의미하므로 한계가 있다. 하지만 현재로서는 급수 라인을 통한 산화성 환경의 증기발생기 유입을 감시하는 것이 가장 일차적인 현안으로서 ECP 감시와 슬러지의 % magnetite 분석을 동시에 수행하는 것이 바람직하다.

ECP에 영향을 줄 수 요인으로 용존산소 농도, 용존수소 농도, Hydrazine 농도, 유속 등을 들 수 있다. 해외의 여러 사례를 분석한 결과에서도 용존산소농도와 hydrazine 농도의 비가 ECP 변화와 상당한 상관관계를 갖고 있음을 확인하였다. 하지만 현장에서 신뢰성있는 ECP 감시를 수행하기에는 아직 각 인자의 영향이 불확실하고, 실제 발전소 현장에 설치할 ECP 감시전극과 감시 cell의 장기적인 안정성 확인이 필요하다. 이러한 이유로 ECP 감시 loop 시험장치를 제작하여 감시장치

의 현장적용에 앞서 기초 data 생산을 위한 ECP 감시 시험을 수행중이다.

참고문헌

1. J.A. Gorman and A.P.L. Turner, "Corrosion Experience with the Secondary Side of Steam Generators in the United States", pp. 85-107 Proceedings of the Meeting, "Improving the Understanding and Control of Corrosion of the Secondary Side of Steam Generators", Airlie, Virginia U.S., October 9-13 (1995)
2. H. Takamatsu, T. Kitera, and K. Arioka, "Corrosion Experience with the Secondary Side of Steam Generators in Japan", pp. 113-123 *ibid*
3. A. Gelpi, F. Cattant, and F. Vaillant, "Corrosion Experience with the Secondary Side of Steam Generators in France", pp. 124-134 *ibid*
4. EPRI TR-111961, "Preliminary Model for the Effects of Layup/Startup on IGA/SCC in PWR Steam Generators" (1998)
5. 정 한섭, 국 일현, "Alloy 600과 690의 Caustic IGA/SCC와 Pb SCC에 대한 고찰", 한국부식학회지 제 25권 3호 p.391 (1996)
6. EPRI NP-3137, "Computer-calculated Potential pH Diagrams to 300°C" (1983)
7. D.M.Himmelblau, "Solubilities of Inert Gases in Water", 5, 1, pp. 10-15, J. Chemical and engineering data (1960)
8. M.E. Brett, A.P. Quinan, J.E. Price, and J.A. Sawicki, "Secondary Side Electrochemical Potential Monitoring and the Redox State of Corrosion Products in Ontario Hydro Nuclear" p. 407, 7th BNES Conference - Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems (1996)
9. K. Pein, A. Molander, J.A. Sawicki, and A. Stutzman, "Distribution of Iron Redox States for Different Hydrazine Concentrations and Potentials - A Laboratory Study", Proceedings 8th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Amelia Island, Florida (1997)
10. W. Beyer, B. Stellwag, and N. Wielding, "On-Line Monitoring of Electrode Potentials in the Steam Generator of a PWR", 3rd International Symposium on the Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Traverse City, Michigan (1987)
11. B. Stellwag, and R. Killian, "Influence of O₂ and N₂H₄ on the ECP in High Temperature Water", 5th International Symposium on the Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Monterey, California (1991)
12. EPRI TR-104951, "Electrochemical Potential Monitoring in the PWR Secondary Cycle of St. Lucie 2" (1995)
13. D.P. Rochester, J.D. Wald, G.L. Ward, and B.H. Cryus, "Electrochemical Corrosion Potential Monitoring at Duke Power's Pconee Nuclear Station Unit Two", p. 415 *ibid*
14. P. Burge, and M. Bouchacourt, "Flow Accelerated Corrosion and Hydrazine", Escom International Conference on Process Water Treatment and Power Plant Chemistry, Midrand, South Africa, November 25-18 (1997)
15. R.W. Staehl, private communication